



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 24 882 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
H 01 L 31/18
H 01 L 31/0392
H 01 L 31/0336

⑲ Aktenzeichen: 100 24 882.9
⑳ Anmeldetag: 19. 5. 2000
㉑ Offenlegungstag: 29. 11. 2001

DE 100 24 882 A 1

- ⑦1 Anmelder:
Zentrum für Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg,
70565 Stuttgart, DE
- ⑦4 Vertreter:
Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster &
Partner, 70174 Stuttgart
- ⑦2 Erfinder:
Powalla, Michael, 76359 Marxzell, DE; Lammer,
Marco, 70199 Stuttgart, DE; Klemm, Ulf, 09599
Freiberg, DE
- ⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 44 42 824 C1
SCHEER, R., et al: Effect of sodium and oxygen
doping on the conductivity of CuInS₂ thin films,
In: Thin Solid Films 361-362 (2000) 468-472;
KIMURA, R., et al: Photoluminescence Properties
of Sodium Incorporated in CuInSe₂ Thin Films, In:
Jpn.J.Appl.Phys. Vol. 38(1999), S. L289-L291;
WATANABE, T., et al: Improvement of the Electrical

Properties Properties of Cu-Poor CuInS₂ Thin
Films by Sodium Incorporation, In: Jpn.J.Appl.
Phys. Vol. 37(1998), S. L 1370- L 1372;
WALTER, T., et al: Solar Cells based on CuIn(Se,S)
2, In: Solar Energy Materials and Solar Cells 26
(1992) 357-368;
GRANATH, K., et al: The effect of NaF on
Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells, In: Solar
Energy Materials and Solar Cells 60(2000)279-293;
NAKADA, T., et al: Improved compositional flexi-
bility of Cu(In, Ga)Se₂-based thin film solar
cells by sodium control technique, In: Solar En-
ergy Materials and Solar Cells 49(1997)261-267;
NAKADA, T., et al: Improved compositional flexi-
bility of Cu(In, Ga)Se₂-based thin film solar
cells by sodium control technique, In: Solar
Energy Materials and Solar Cells 49(1997)261-267;
TANAKA, T., et al: Effect of substrate temperature
on properties of thin films prepared by RF
sputtering from CuInSe₂ target with Na₂Se, In:
Thin Solid Films 343-344(1999), S. 320-323;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤4 Verfahren zur Herstellung einer photoelektrisch aktiven Verbindungshalbleiterschicht mit
Alkalimetall-Dotieranteil
- ⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Her-
stellung einer photoelektrischen aktiven Verbindungs-
halbleiterschicht mit Alkalimetall-Dotieranteil, wobei we-
nigstens ein Teil der Verbindungshalbleiterschicht in ei-
nem zugehörigen Aufdampfschritt gebildet wird.
Erfindungsgemäß wird der Alkalimetall-Dotieranteil mit-
tels Koverdampfung des Alkalimetallmaterials während
des Aufdampfschrittes in die Verbindungshalbleiter-
schicht eingebracht.
Verwendung z. B. zur Herstellung von Na-dotierten CIGS-
Absorberschicht für Dünnschichtsolarzellen.

DE 100 24 882 A 1

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer photoelektrisch aktiven Verbindungshalbleiterschicht mit Alkalimetall-Dotieranteil, wobei wenigstens ein Teil der Verbindungshalbleiterschicht in einem zugehörigen Aufdampfschritt gebildet wird.

[0002] Photoelektrisch aktive Halbleiterbauelemente, wie Dünnschichtsolarzellen, beinhalten eine sogenannte Absorberschicht, welche sichtbares Licht oder nicht sichtbare elektromagnetische Strahlung absorbiert und in elektrische Energie wandelt. Ein in der Praxis häufig verwendeter Absorberschichttyp sind Verbindungshalbleiterschichten mit kristalliner oder amorpher Struktur auf Chalkopyritbasis in Form tertiärer, quaternärer oder penternärer Verbindungen mit stöchiometrischen oder nicht-stöchiometrischen Anteilen der beteiligten drei, vier bzw. fünf chemischen Elemente. Eine wichtige Klasse solcher Absorberschichten beinhaltet Verbindungen der Form $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})(\text{Se}_y, \text{S}_{1-y})_2$ mit $0 < x, y \leq 1$.

[0003] Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich besonders gute Wirkungsgrade der photoelektrischen Umwandlung durch die Absorberschicht erzielen lassen, wenn letztere bei relativ hohen Temperaturen auf einem alkalimetallhaltigen Trägermaterial aufgebracht wird, wie einem Träger, d. h. Substrat, aus Natron-Kalk-Glas, der mit einer Rückkontaktschicht z. B. aus Molybdän beschichtet ist. Als Ursache für den im Vergleich zu Absorberschichten auf alkalimetallfreien Trägern verbesserten Wirkungsgrad konnte ein Dotieren der Absorberschicht mit dem im Trägermaterial enthaltenen Alkalimetall, wie Na, durch Diffusion desselben in die Absorberschicht identifiziert werden. Dabei wird innerhalb des durch Diffusion erreichbaren Dotierkonzentrationsbereichs ein Ansteigen des Wirkungsgrades mit höherer Substratbeschichtungstemperatur beobachtet. Die Absorberschichten mit Alkalimetall-Dotieranteil weisen um ein bis mehrere Zehnerpotenzen erhöhte Leitfähigkeitswerte und eine um etwa den Faktor zehn höhere Majoritätsladungsträgerkonzentration auf, was zu einer erhöhten Leerlaufspannung führt. Ursache der erhöhten Leitfähigkeit scheint ausschließlich die größere effektive Akzeptordichte zu sein, während die Löcherbeweglichkeit weitgehend unverändert bleibt.

[0004] Daher werden bei einer entsprechenden herkömmlichen Technik zumindest während eines Teils der Beschichtungszeit zum Aufbringen der Absorberschicht auf das Substrat vergleichsweise hohe Substrattemperaturen gewählt, im Fall eines Glassubstrats Temperaturen nahe der Glaserweichung, um möglichst viel Na durch Diffusion aus einem Na-haltigen Träger in die Absorberschicht einzubringen. Mit dieser Technik können in $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ -Absorberschichten, abgekürzt CIGS-Absorberschichten, Na-Konzentrationen im Bereich von 0,1 at% bis 0,5 at% erzielt werden, siehe D. W. Niles et al., J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997), Seite 3044 und D. Braunger et al., Proc. 2nd. World Conf. PVSEC, 1998.

[0005] Für die industrielle Fertigung ist eine Reduzierung der Substrattemperatur während des Aufbringens der Absorberschicht von großem Vorteil. Ein z. B. mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat weist große mechanische Spannungen auf, so dass schon mit beginnender Erweichung eine Durchbiegung des Glassubstrates auftreten kann, was eine Bedampfung eines hängenden Glassubstrates von unten mit dem Absorberschichtmaterial nicht möglich macht. Außerdem ist der Alkalimetall-Einbau durch Diffusion aus einem Substrat in die Absorberschicht auf die Verwendung alkalimetallhaltiger Substrate beschränkt.

[0006] Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde bereits vorge-

schlagen, vor der Absorberschichtabscheidung eine alkalimetallhaltige Vorläufer- bzw. Precursor-Schicht aufzubringen, die dann als Alkalimetallquelle dient, siehe die Patentschrift DE 44 40 878 C2. Na-haltige Precursor-Schichten können z. B. aus Na_2Se , Na_2S oder NaF bestehen. Die bislang mit dieser Technik erzielten Alkalimetallkonzentrationen sind jedoch begrenzt, wobei als eine Ursache angenommen wird, dass ein Teil der Precursor-Schicht wieder abzu-dampfen scheint, siehe M. Bodegard et al. Thin Solid Films 361-362 (2000), Seiten 9 bis 16. Bei Erhöhung der Dicke der Precursor-Schicht tritt zudem das Problem auf, dass eventuell nicht alles Material aufgebraucht wird und sich das zurückgebliebene Precursor-Schichtmaterial in einem späteren Prozess-Schritt löst, z. B. während eines nass-chemischen Prozess-Schrittes, wodurch dann die Absorberschicht ablättert.

[0007] Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer photoelektrisch aktiven Verbindungshalbleiterschicht zugrunde, in die auf vorteilhafte Weise ein Alkalimetall in einer gewünschten Dotierkonzentration eingebracht werden kann.

[0008] Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bei diesem Verfahren wird der Alkalimetall-Dotieranteil charakteristischerweise mittels Koverdampfung eines Alkalimetallmaterials während des Aufdampfschrittes, in welchem wenigstens ein Teil der Verbindungshalbleiterschicht gebildet wird, in selbige eingebracht. Als das in einer entsprechenden Verdampferquelle thermisch verdampfte Alkalimetallmaterial kann das Alkalimetall selbst dienen, wie Na, oder aber eine Verbindung desselben, wie Na_2Se , Na_2S oder NaF.

[0009] Mit diesem Herstellungsverfahren ist es möglich, photoelektrisch aktive Verbindungshalbleiterschichten mit Alkalimetallkonzentrationen bis zu 1 at% und mehr bei sehr guter Haftung am Trägersubstrat zu realisieren. Die so hergestellte, alkalimetalldotierte Verbindungshalbleiterschicht löst sich auch bei einer späteren nass-chemischen Weiterverarbeitung nicht ab. Durch entsprechenden Steuerung der Alkalimetall-Verdampfungsrate kann eine gewünschte Dotierkonzentration von z. B. bis zu 10^{18}cm^{-3} und mehr vergleichsweise genau eingestellt werden. Durch die Koverdampfung des Alkalimetallmaterials mit wenigstens einem Teil des Verbindungshalbleitermaterials der Absorberschicht wird das Alkalimetall direkt in die Absorberschicht eingebaut, so dass kein Diffusionsschritt erforderlich ist.

[0010] Das Verfahren ermöglicht kurze Prozesszeiten bei hoher Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften. Ein weiterer besonderer Vorteil besteht darin, dass sich vergleichsweise hohe Alkalimetallkonzentrationen in der Absorberschicht auch schon bei relativ niedrigen Substrattemperaturen deutlich unterhalb typischer Glaserweichungstemperaturen erzielen lassen. Dies ermöglicht auch eine Beschichtung hängender Trägersubstrate mit der Absorberschicht von unten sowie die Bildung einer Absorberschicht mit gewünschtem Alkalimetallgehalt auf alkalimetallfreien Substraten, wie Metall- und Polymerfolien. In allen diesen Fällen können Absorberschichten mit sehr gutem photoelektrischem Umwandlungswirkungsgrad erzielt werden.

[0011] In einer Ausgestaltung des Verfahrens nach Anspruch 2 wird zum Einbringen eines Natrium-Dotieranteils in die Absorberschicht während des Aufdampfschrittes Na, Na_2Se , Na_2S oder NaF mit dem Verbindungshalbleitermaterial für die Absorberschicht koverdampft.

[0012] In einer Weiterbildung des Verfahrens nach Anspruch 3 wird die Alkalimetall-Koverdampfungsrate auf die Erzielung einer Alkalimetall-Dotierkonzentration von bis zu etwa 10^{18}cm^{-3} eingestellt, und die Substrattemperatur wird

während des gesamten Aufdampfprozesses der alkalimetall-dotierten Verbindungshalbleiterschicht unterhalb von 480°C, bevorzugt unterhalb von 450°C, gehalten.

[0013] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben, in denen zeigen:

[0014] Fig. 1 eine schematische Ansicht einer Aufdampf-anlage zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen mit photoelektrisch aktiver, einen Alkalimetall-Dotieranteil enthaltender Verbindungshalbleiterschicht,

[0015] Fig. 2 ein Kennliniendiagramm einer auf Natron-Kalk-Glasträger hergestellten Niedertemperatur-CIGS-Absorberschicht mit Natrium-Dotieranteil und

[0016] Fig. 3 ein Kennliniendiagramm entsprechend Fig. 2, jedoch für den Fall eines alkalimetallfreien Glasträgers.

[0017] In Fig. 1 ist nur der vorliegend interessierende Teil einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Aufdampf-anlage schematisch gezeigt, mit der Substrate großflächig im Durchlaufverfahren von unten bedampft werden können, um darauf eine photoelektrisch aktive Verbindungshalbleiterschicht mit Alkalimetall-Dotieranteil zu erzeugen, z. B. zur Fertigung von Dünnschichtsolarzellen. Dazu beinhaltet die Aufdampf-anlage eine Aufdampfkammer 1, in welcher in Durchlaufrichtung D des jeweiligen Substrats 2 die jeweils erforderliche Anzahl von Verdampferquellen hintereinanderliegend angeordnet sind, im gezeigten Beispiel fünf Verdampferquellen V1 bis V5. Die Verdampferquellen V1 bis V5 sind als sogenannten Linienquellen ausgelegt, die das in ihnen enthaltene Verdampfungsgut linienförmig quer zur Durchlaufrichtung D von unten auf das darüber vorbeibewegte Substrat 2 aufdampfen. Die einzelnen Verdampferquellen V1 bis V5 weisen je ein hierfür geeignetes Dampfaustrittsöffnungsprofil in ihrem oberen Bereich auf.

[0018] Eine der Verdampferquellen V1 bis V5 enthält ein Alkalimetall oder eine Verbindung desselben zum kontrollierten Einbringen eines gewünschten Alkalimetall-Dotieranteils in die Absorberschicht 3 mittels Koverdampfung, d. h. während des Aufdampfens der eigentlichen Absorberschichtkomponenten, wie z. B. Kupfer, Indium, Gallium und Selen, was insgesamt in dem gemeinsamen In-line-Aufdampfprozess durch die übrigen Verdampferquellen erfolgt. Entsprechende Alkalimetall-Linienquellen und Linienquellen für die Verbindungshalbleiterelemente sind kommerziell erhältlich.

[0019] Durch entsprechende Steuerung der Alkalimetall-Verdampferquelle kann das Alkalimetall in einer in weitem Bereich variierbaren Dotierkonzentration von beispielsweise bis zu 1 at% und mehr in die Absorberschicht eingebracht werden, ohne dass Probleme hinsichtlich schlechter Haftung der Absorberschicht 3 auf dem Trägersubstrat 2 auftreten.

[0020] Durch die Koverdampfungs-Dotiertechnik lässt sich diese Alkalimetallkonzentration unabhängig davon realisieren, ob das Substrat 2 alkalimetallhaltig oder alkalimetallfrei ist. Insbesondere lassen sich somit auch flexible, alkalimetallfreie Polymer- und Metallfolien mit einer solchermaßen alkalimetalldotierten Absorberschicht versehen. Das Verfahren der Alkalimetall-Dotierung durch Koverdampfung erfordert keinen zusätzlichen Prozess-Schritt und kann leicht in die industrielle Fertigung umgesetzt werden.

[0021] Als eine der möglichen Ausführungsformen der Erfindung sei die Herstellung einer CIGS-Absorberschicht mit Na-Dotieranteil erwähnt. Dabei wurde die CIGS-Absorberschicht in herkömmlicher Weise durch Koverdampfung in einem einzigen Aufdampfschritt erzeugt und gleichzeitig auch der Na-Dotieranteil als weitere Koverdampfungs-komponente eingebracht. Die Na-Verdampfungsrate wurde so

eingestellt, dass sich eine gewünschte Na-Dotierkonzentration in der Absorberschicht von beispielsweise bis zu 10^{18}cm^{-3} ergab. Die Substrattemperatur wurde während dieses Koverdampfungsprozesses zur Bildung der Na-dotierten Absorberschicht konstant auf einem vergleichsweise niedrigen Wert von höchstens etwa 480°C, vorzugsweise etwa 450°C, gehalten.

[0022] In den Fig. 2 und 3 sind Strom-Spannungs-Kennlinien dergestalt hergestellter CIGS-Absorberschichten mit ihren zugehörigen Solarzellen-Leistungsdaten wiedergegeben, wobei Fig. 2 den Fall einer auf einem Natron-Kalk-Glasträger abgeschiedenen Absorberschicht und Fig. 3 den Fall einer auf einem natriumfreien Glasträger abgeschiedenen Absorberschicht darstellen. Wie in den Fig. 2 und 3 angegeben, lassen sich mit dieser Vorgehensweise Dünnschichtsolarzellen mit guten Leistungsdaten, insbesondere mit Wirkungsgraden über 10%, in industriellem Maßstab fertigen, speziell auch auf alkalimetallfreien Substraten.

[0023] Wenngleich oben das Beispiel einer mit Na-dotierten CIGS-Absorberschicht explizit beschrieben wurde, versteht es sich, dass die Erfindung auch die Herstellung anderer Verbindungshalbleiterschichten herkömmlicher Zusammensetzung und Dotierung mit Na oder einem anderen Alkalimetall umfasst. Des weiteren versteht es sich, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren auch für im Batchbetrieb statt im Durchlaufbetrieb arbeitende Aufdampf-anlagen eignet und statt der gezeigten Linienquellen auch andere Verdampferquellen verwendbar sind, z. B. punktförmig emittierende Quellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer photoelektrisch aktiven Verbindungshalbleiterschicht mit Alkalimetall-Dotieranteil, insbesondere für eine Dünnschichtsolarzelle, bei dem
 - wenigstens ein Teil der Verbindungshalbleiterschicht in einem zugehörigen Aufdampfschritt gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - der Alkalimetall-Dotieranteil mittels Koverdampfung eines entsprechenden Alkalimetallmaterials während des Aufdampfschrittes in die Verbindungshalbleiterschicht eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, dass Na als Alkalimetall verwendet und als entsprechendes Alkalimetallmaterial Na, Na_2Se , Na_2S oder NaF gewählt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalimetall-Koverdampfungsrate auf eine Dotierkonzentration von bis zu etwa 10^{18}cm^{-3} gesteuert und die Verbindungshalbleiterschicht auf einem Substrat (2) gebildet wird, das während des Aufdampfschrittes auf einer Temperatur von nicht mehr als 480°C, vorzugsweise nicht mehr als 450°C, gehalten wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

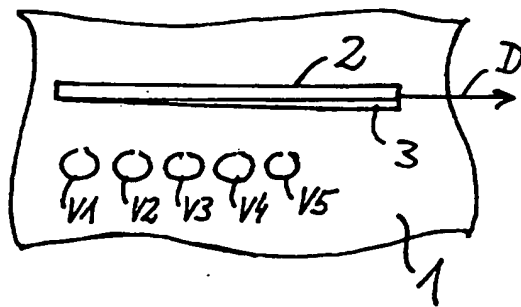


Fig. 1

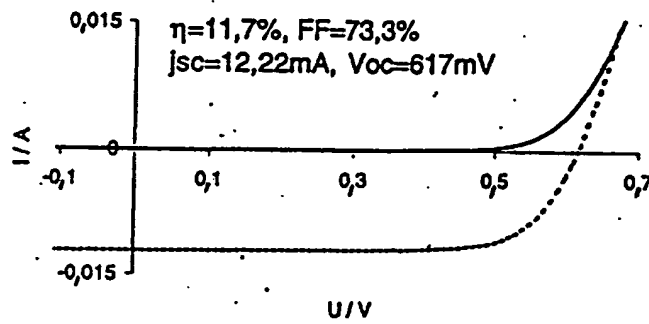


Fig. 2

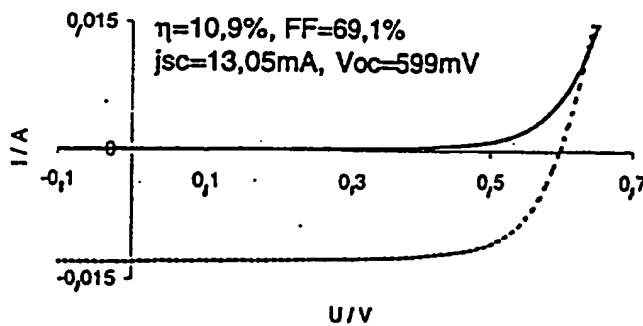


Fig. 3